

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

② Offenlegungsschrift
⑪ DE 3906044 A1

②① Aktenzeichen: P 39 06 044.6
②② Anmeldetag: 27. 2. 89
②③ Offenlegungstag: 30. 8. 90

⑤① Int. Cl. 5:
C11D 1/83
C11D 17/00
D08L 3/02
// (C11D 1/83, 1:22,
1:75, 9:04, 3:08,
3:39) D08L 1/12

DE 3906044 A1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Schwadtke, Karl, 5090 Leverkusen, DE; Smulders,
Eduard, Dr., 4010 Hilden, DE

⑤④ Bleichendes Flüssigwaschmittel

Ein bleichendes Flüssigwaschmittel mit hoher Lagerstabilität enthält (A) 5 bis 15 Gew.-% eines linearen Alkylbenzolsulfonats mit 9 bis 13 C-Atomen in der Alkylkette in Form des Natrium- oder Kaliumsalzes, (B) 1 bis 5 Gew.-% eines Aminoxids, enthaltend einen linearen C₁₂₋₁₈-Alkylrest, (C) 1 bis 6 Gew.-% einer von C₁₂₋₁₈-Fettsäuren abgeleiteten Seife in Form des Natrium- oder Kaliumsalzes, (D) 10 bis 22 Gew.-% Kaliumpyrophosphat, (E) 2 bis 12 Gew.-% eines Hydrotrops, (F) 0,5 bis 5 Gew.-% Wasserstoffperoxid und (G) 45 bis 60 Gew.-% Wasser.

DE 3906044 A1

Die Erfindung betrifft ein wäßriges, Buildersalze enthaltendes Flüssigwaschmittel, das Wasserstoffperoxid als bleichendes Agens enthält und sich durch eine hohe Lagerstabilität sowie eine leichte Dosierbarkeit auszeichnet.

Es sind sowohl nichtwäßrige als auch wäßrige Flüssigwaschmittel bekannt, die bleichende Perverbindungen enthalten. In nichtwäßrigen Mitteln ist die Stabilisierung der Perverbindungen meist unproblematisch. Dafür bereitet jedoch die Stabilisierung der Mittel gegen Entmischen vielfach Schwierigkeiten. Man behilft sich meist damit, daß man die Mittel auf eine hohe Viskosität einstellt und die Inhaltsstoffe in einem aufwendigen Mahlprozeß mittels Kolloidmühlen auf eine sehr kleine Korngröße vermahlt. Vielfach müssen noch Sedimentationsstabilisatoren zugesetzt werden. Nachteilig ist ferner, daß vielfach größere Anteile an brennbaren organischen Lösungsmitteln zugesetzt werden müssen. Mittel der genannten Art sind beispielsweise in DE 12 79 878 (GB 12 05 711), DE 22 33 771 (US 38 50 831), DE 28 25 218 (US 43 16 812) und EP 30 086 beschrieben.

In wäßrigen Flüssigwaschmitteln, in denen die Inhaltsstoffe gelöst sind und daher gegen Phasentrennung im allgemeinen beständiger sind, bereitet die Stabilisierung von sauerstoffhaltigen Bleichmitteln erhebliche Schwierigkeiten. So wird in DE 10 80 722 vorgeschlagen, den Mitteln hochkondensierte Phosphate zuzusetzen und sie auf einen pH-Wert von 6 bis 6,5 einzustellen. Im sauren Bereich ist die Wäschkraft jedoch vergleichsweise geringer als im alkalischen. Außerdem sind die Mittel aufgrund ihres hohen Anteils an nichtionischen Tensiden pastös und somit nicht, wie in Verbraucherkreisen bevorzugt, mit Meßbechern dosierbar. Die in DE 15 67 583 (US 36 58 712) beschriebenen Mittel enthalten ein spezielles vernetztes Polymerisat als Stabilisator, das die Mittel ebenfalls sehr dickflüssig und somit schlecht dosierbar macht. In EP 38 101 wird schließlich vorgeschlagen, die Bleichmittelkörner einzukapseln und sie in dieser Form in dem Mittel zu suspendieren. Über die Art des Kapselmaterials, das logischerweise im wäßrigen Vorratskonzentrat beständig bzw. unlöslich, in der wäßrigen Waschlauge hingegen unbeständig bzw. leicht löslich sein muß, finden sich in dem Dokument keine Angaben.

Die aufgezeigten Probleme werden durch die vorliegende Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein bleichendes Flüssigwaschmittel enthaltend

- A) 5 bis 15 Gew.-% eines linearen Alkylbenzolsulfonats mit 9 bis 13 C-Atomen in der Alkylkette in Form des Natrium- oder Kaliumsalzes,
- B) 1 bis 5 Gew.-% eines Aminoxids, enthaltend einen linearen C₁₂–C₁₆ Alkylrest,
- C) 1 bis 6 Gew.-% einer von C₁₂–18-Fettsäuren abgeleiteten Seife in Form des Natrium- oder Kaliumsalzes,
- D) 10 bis 22 Gew.-% Kaliumpyrophosphat,
- E) 2 bis 12 Gew.-% eines Hydrotrops,
- F) 0,5 bis 5 Gew.-% Wasserstoffperoxid,
- G) 45 bis 60 Gew.-% Wasser.

Das Alkylbenzolsulfonat liegt vorzugsweise als Natriumsalz vor. Sein Anteil beträgt vorzugsweise 7 bis 12 Gew.-%.

Geeignete Aminoxide sind z. B. Dodecyl-dimethyl-

aminoxid, Tridecyl-dimethyl-aminoxid, Tetradecyl-methyl-aminoxid, Pentadecyl-dimethyl-aminoxid und Hexadecyl-dimethyl-aminoxid sowie deren Gemisch. Vorzugsweise beträgt ihr Anteil 2 bis 5 Gew.-%.

Als Seifen eignen sich vorzugsweise solche aus natürlichen Fettsäuregemischen, wie Cocos- oder Palmkernfettsäure. Die Fettsäuren mit 10 und weniger C-Atomen werden zuvor auf einen Anteil von weniger als 3 Gew.-%, vorzugsweise auf weniger als 1 Gew.-% (bezogen auf Seife) abgetrennt. Ebenso empfiehlt es sich, die Stearinsäure auf einen Stearatgehalt unter 20 Gew.-% vorzugsweise unter 15 Gew.-% (bezogen auf Seife) abzutrennen. Der Anteil an ungesättigten fettsäuren Seifen, wie Oleat, beträgt zweckmäßigerweise ebenfalls unter 10%, bezogen auf Seife. Die Seifen liegen bevorzugt als Natriumsalze vor, wobei deren Anteil bevorzugt bis 5 Gew.-% beträgt.

Der Anteil des Kaliumpyrophosphats, das bevorzugt als Tetrakaliumpyrophosphat eingesetzt wird, beträgt vorzugsweise 15 bis 21 Gew.-%. Höhere Anteile, d. h. solche bis 25 Gew.-%, sind zwar grundsätzlich möglich aus Gründen der Phosphatbeschränkungen im Abwasser jedoch weniger empfehlenswert.

Als Hydrotrop eignen sich Toluolsulfonat, Xylolsulfonat und Cumolsulfonat, jeweils in Form der Natriumsalze. Vorzugsweise beträgt ihr Anteil 5 bis 10 Gew.-%.

Das Wasserstoffperoxid ist als 100%iges H₂O₂ zu rechnen. Sein Anteil beträgt vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%.

Das Wasser soll entionisiert und insbesondere frei von Schwermetallionen sein. Sein Anteil beträgt vorzugsweise 50 bis 57 Gew.-%. Zusätzlich können in geringer Menge solche Bestandteile anwesend sein, die gegen Oxidation unempfindlich sind, wie Farbstoffe oder Trübungsmittel. Zusätzliche Stabilisierungsmittel sind nicht erforderlich, da die Mittel bereits von sich aus eine überraschend hohe Lagerstabilität aufweisen. Immerhin können geringe Anteile, d. h. maximal 0,5 bis 1 Gew.-%, an oxidationsunempfindlichen sequestrierend wirkenden Stabilisatoren anwesend sein, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Ethylendiamin-tetra-(methylphosphonsäure) und Diethylentriamin-penta-(methylphosphonsäure), jeweils in Form des Na- oder K-Salzes.

Die Mittel sind ungeachtet ihrer alkalischen Reaktion sehr lagerstabil. Der Verlust an Aktivsauerstoff beträgt auch nach mehrmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur (20–25°C) weniger als 1%. Bei der Anwendung zeichnen sie sich durch eine hohe Wasch- und Bleichwirkung insbesondere gegenüber farbigen Anschmutzungen aus.

Beispiel

Ein klares, homogenes, leicht gießbares Flüssigwaschmittel wies die folgende Zusammensetzung auf (in Gew.-%):

- 9% C₁₀–13-Alkylbenzolsulfonat (Na-Salz)
- 3% C₁₃–15-Alkyl-dimethyl-aminoxid
- 4% Cocosseife (Na-Salz) mit 2% C₁₂, 55% C₁₄, 22% C₁₆, 12% C₁₈, 9% C₁₈
- 20% K₄P₂O₇
- 8% Na-Toluolsulfonat
- 3% H₂O₂
- 53% Wasser

Bei einer Lagerung in verschlossenen Kunststofffla-

schen bei 25°C betrug. Aktivsauerstoff-Gehalt nach 2 Monaten noch 100% und nach 4 Monaten noch 98% des Ausgangswertes. Nach 15 Monaten betrug der Erhaltungsggrad 40%.

Zur Prüfung des Wasch- und Bleichvermögens wurden Waschversuche im Landerometer durchgeführt. Zum Vergleich wurde ein Flüssigwaschmittel des Handels (vergleichbar einem Mittel gemäß EP 28 866) mit einem Gehalt an Alkylbenzolsulfonat, nichtionischen Tensiden, Cocosseife, Enzymen, Enzymstabilisatoren und Wasser verwendet. Als Textilproben dienen: T1 Baumwolle, angeschmutzt mit Staub und Hautfett, T2 Mischgewebe aus Polyester und veredelter Baumwolle (wash and wear), angeschmutzt mit Staub und Hautfett, T3 Baumwolle (veredelt) angeschmutzt mit Rotwein, T4 Baumwolle (veredelt) angeschmutzt mit Teeflecken.

Versuchsbedingungen

Wasserhärte 16°d (160 mg CaO pro Liter), Konzentration 6,5 g/l, 15 Minuten bei 60°C, 3maliges Nachspülen, photometrische Ausmessung, Mittelwert aus 3 Bestimmungen.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Sie zeigen die Überlegenheit des Mittels sowohl gegenüber fettigmineralischen Anschmutzungen als auch gegenüber bleichbaren Flecken.

%Remission

Probe	Beispiel	Vergleich
T1	61,8	48,0
T2	40,1	34,7
T3	56,9	54,0
T4	63,6	48,6

Patentansprüche

1. Bleichendes Flüssigwaschmittel enthaltend
 - A) 5 bis 15 Gew.-% eines linearen Alkylbenzolsulfonats mit 9 bis 13 C-Atomen in der Alkylkette in Form des Natrium- oder Kaliumsalzes,
 - B) 1 bis 5 Gew.-% eines Aminoxids, enthaltend einen linearen C₁₂ – C₁₆ Alkylrest,
 - C) 1 bis 6 Gew.-% einer von C₁₂ – C₁₈ Fettsäuren abgeleiteten Seife in Form des Natrium- oder Kaliumsalzes,
 - D) 10 bis 22 Gew.-% Kaliumpyrophosphat,
 - E) 2 bis 12 Gew.-% eines Hydrotrops,
 - F) 0,5 bis 5 Gew.-% Wasserstoffperoxid,
 - G) 45 bis 60 Gew.-% Wasser.
2. Mittel nach Anspruch 1, enthaltend 7 bis 12 Gew.-% der Komponente (A) in Form des Natriumsalzes.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend 2 bis 5 Gew.-% C₁₂ – C₁₆ Alkyl-dimethyl-aminoxide.
4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend 2 bis 5 Gew.-% eines Na-Seifengemisches mit (auf Seife bezogen) weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-% an Seifen mit 10 und weniger C-Atomen sowie weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% an Na-Stearat und weniger als 10 Gew.-% an Na-Oleat.

5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend 15 bis 21 Gew.-% Tetrakaliumpyrophosphat.

6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend 5 bis 10% an Toluolsulfonat, Xylolsulfonat oder Cumulsulfonat in Form des Natriumsalzes.

7. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend 1 bis 4 Gew.-% Wasserstoffperoxid.

8. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend 50 bis 57 Gew.-% Wasser.